

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
7 décembre 2000 (07.12.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 00/73210 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C01F 17/00,
C08K 3/30, C09D 7/12

10, 8-10, avenue Gabriel Péri, F-92600 Asnières-sur-Seine
(FR). MACAUDIERE, Pierre [FR/FR]; 9, rue de l'Eglise,
F-92600 Asnières-sur-Seine (FR). TRESSAUD, Alain
[FR/FR]; 28, rue des Poilus, F-33600 Pessac (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01508

(74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, 25,
quai Paul Doumer, F-92400 Courbevoie (FR).

(22) Date de dépôt international: 31 mai 2000 (31.05.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(81) États désignés (national): CA, CN, JP, KR, NO, US.

(26) Langue de publication: français

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE).

(30) Données relatives à la priorité:

99/06874

1 juin 1999 (01.06.1999) FR

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

— Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
requises.

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): DEMOUR-
GUES, Alain [FR/FR]; 6, allée du Pin Parasol, F-33600
Pessac (FR). LARONZE, Hervé [FR/FR]; Appartement

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: RARE EARTH FLUOROSULPHIDES OR OXYFLUOROSULPHIDES, METHODS FOR PREPARING SAME AND
USE THEREOF AS DYEING PIGMENT

(54) Titre: FLUOROSULFURES OU OXYFLUOROSULFURES DE TERRES RARES, LEURS PROCÉDES DE PREPARA-
TION ET LEUR UTILISATION COMME PIGMENT COLORANT

(57) Abstract: The invention concerns novel rare earth fluorosulphides using four modes of production, novel rare earth oxyflu-
orosulphides, their preparation methods and their use as dyeing pigment. The fluorosulphide of the first mode corresponds to the
formula (LnSF) (Ln represents a rare earth) and has a particle average size of more than 5 μ m. That of the second mode is a mixed
rare earth fluorosulphide of formula (Ln, Ln')SF and in the form of a solid solution. The fluorosulphide of the third mode, in a
first embodiment, comprises at least an alkaline element and has a LnSF-type structure, the rare earth being selected among yttrium
and from the group ranging from lanthanum to erbium inclusively. In a second embodiment of said third mode, the fluorosulphide
comprises at least an alkaline element, it has a space group hexagonal structure P6₃22, the rare earth likewise belonging to the group
ranging from holmium to lutetium inclusively, also including yttrium. The fluorosulphide of the fourth mode corresponds to the formula
Ln₂AF₄S₂ wherein A is an alkaline-earth. The oxyfluorosulphide corresponds to the formula Ln₃S₂F₃O wherein Ln represents
at least a trivalent rare earth.

(57) Abrégé: La présente invention concerne de nouveaux fluorosulfures de terres rares selon quatre modes de réalisation, de nou-
veaux oxyfluorosulfures de terres rares, leurs procédés de préparation et leur utilisation comme pigment colorant. Le fluorosulfure
du premier mode répond à la formule LnSF (Ln désigne une terre rare) et présente une taille moyenne de particule d'au plus 5 μ m.
Celui du second mode est un fluorosulfure mixte de terres rares de formule (Ln, Ln')SF et sous la forme d'une solution solide. Le
fluorosulfure du troisième mode, selon une première variante, comprend au moins un élément alcalin et a une structure de type LnSF,
la terre rare étant choisie parmi l'yttrium et dans le groupe allant du lanthane à l'erbium inclus. Selon une seconde variante de ce
troisième mode, le fluorosulfure comprend au moins un élément alcalin, il présente une structure hexagonale groupe d'espace P6₃22,
la terre rare appartenant au groupe allant de l'holmium au lutécium inclus en incluant aussi l'yttrium. Le fluorosulfure du quatrième
mode répond à la formule Ln₂AF₄S₂ dans laquelle A est un alcalino-terreux. L'oxyfluorosulfure répond à la formule Ln₃S₂F₃O dans
laquelle Ln représente au moins une terre rare trivalente.



WO 00/73210 A1

FLUOROSULFURES OU OXYFLUOROSULFURES DE TERRES RARES, LEURS PROCÉDES DE PRÉPARATION ET LEUR UTILISATION COMME PIGMENT COLORANT

5

RHODIA CHIMIE

10 La présente invention concerne de nouveaux fluorosulfures de terres rares et de nouveaux oxyfluorosulfures de terres rares, leurs procédés de préparation et leur utilisation comme pigment colorant notamment.

Les pigments minéraux de coloration sont déjà largement utilisés dans de nombreuses industries notamment dans celles des peintures, des matières plastiques et
15 des céramiques. Dans de telles applications, les propriétés que sont, entre autres, la stabilité thermique et/ou chimique, la dispersabilité (aptitude du produit à se disperser correctement dans un milieu donné), la couleur intrinsèque, le pouvoir de coloration et le pouvoir opacifiant, constituent autant de critères particulièrement importants à prendre en considération dans le choix d'un pigment convenable.

20 Malheureusement, le problème est que la plupart des pigments minéraux qui conviennent pour des applications telles que ci-dessus et qui sont effectivement utilisés à ce jour à l'échelle industrielle, font généralement appel à des métaux (cadmium, plomb, chrome, cobalt notamment) dont l'emploi devient de plus en plus sévèrement réglementé, voire interdit, par les législations de nombreux pays, compte tenu en effet
25 de leur toxicité réputée très élevée. On peut ainsi plus particulièrement citer, à titre d'exemples non limitatifs, le cas des pigments rouges à base de sélénure de cadmium et/ou de sulfosélénure de cadmium, et pour lesquels des substituts à base de sulfures de terres rares ont déjà été proposés par la Demanderesse. Des compositions à base de sesquisulfures de terre rare et d'éléments alcalins ont ainsi été décrits dans EP-A-
30 545746. Ces compositions se sont avérées être des substituts particulièrement intéressants.

Toutefois, le besoin s'est fait sentir de disposer d'une gamme encore plus large de produits de qualité pigmentaire.

L'objet de l'invention est donc de fournir de nouveaux produits du type
35 fluorosulfures de terres rares.

Dans ce but, selon un premier mode de réalisation, le fluorosulfure de terre rare de l'invention répond à la formule $LnSF$ dans laquelle Ln désigne une terre rare et il est caractérisé en ce qu'il présente une taille moyenne de particule d'au plus $5\mu m$.

Selon un second mode de réalisation, le fluorosulfure de l'invention est un fluorosulfure mixte de terres rares de formule $(Ln, Ln')SF$ dans laquelle Ln et Ln' désignent deux terres rares et il est caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une solution solide.

- 5 L'invention concerne aussi, selon un troisième mode de réalisation, un fluorosulfure de terre rare qui, selon une première variante, est caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément alcalin et en ce qu'il présente une structure de type $LnSF$, quadratique, groupe d'espace $P4/nmm$, Ln désignant une terre rare choisie dans le groupe comprenant l'yttrium et les terres rares comprises entre le lanthane et l'erbium
- 10 inclus. Selon une seconde variante de ce troisième mode de réalisation, le fluorosulfure de terre rare est caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément alcalin et en ce qu'il présente une structure hexagonale groupe d'espace $P6_322$, la terre rare appartenant au groupe des terres rares comprises entre l'holmium et le lutécium inclus en incluant aussi l'yttrium.

- 15 Par ailleurs, selon un quatrième mode de réalisation, le fluorosulfure de terre rare de l'invention répond à la formule $Ln_2AF_4S_2$ dans laquelle Ln désigne au moins une terre rare et A au moins un alcalino-terreux.

- Enfin, l'invention concerne aussi un oxyfluorosulfure de terre rare, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $Ln_3S_2F_3O$ dans laquelle Ln représente au moins une terre
- 20 rare trivalente.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

- Il est tout d'abord précisé ici et pour l'ensemble de la description, sauf indication
- 25 contraire, que par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

- On précise aussi que les fluorosulfures de l'invention sont des produits fluorés massiques, c'est à dire que le fluor est présent dans l'intégralité ou toute la masse des
- 30 produits et non pas uniquement ou essentiellement à la surface de ceux-ci.

Le premier mode de réalisation de l'invention va maintenant être décrit.

- Comme indiqué plus haut, le produit selon ce premier mode est un fluorosulfure de formule $LnSF$. Ln , la terre rare peut être plus particulièrement le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le samarium ou le gadolinium. La caractéristique principale
- 35 de ce produit est sa granulométrie. La taille moyenne des particules (d_{50}) est d'au plus $5\mu m$, plus particulièrement d'au plus $2\mu m$. La taille moyenne est la valeur obtenue en mettant en œuvre la technique de diffraction laser avec un appareil de type Coulter LS 230 sur un produit ayant subi une désagglomération dans des conditions douces.

Ce produit peut être soit de structure quadratique P4/nmm dans le cas d'une terre rare du groupe allant du lanthane à l'erbium en incluant l'yttrium, soit de structure hexagonale P6₃22 dans le cas d'une terre rare du groupe allant de l'holmium au lutécium en incluant l'yttrium.

- 5 Le procédé de préparation du produit selon le premier mode de réalisation va maintenant être décrit.

Le procédé est caractérisé en ce qu'on fait réagir un oxyfluorure de terre rare de formule LnOF avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.

- 10 L'oxyfluorure de terre rare peut être obtenu par réaction de l'oxyde de terre rare avec le fluorure de la même terre rare, généralement vers 800°C, sous une atmosphère inerte. La montée en température se fait par exemple à une vitesse de 1°C/mn et le maintien en palier peut durer 48 heures. Si nécessaire, le produit est broyé à une granulométrie au plus égale à celle du produit sulfuré que l'on cherche à obtenir.

- 15 Généralement, le mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone est mis en œuvre avec un gaz inerte comme l'argon ou l'azote. Les proportions respectives de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone peuvent être quelconques. Généralement, la pression partielle de ces gaz est comprise entre 0,1.10⁵Pa et 1.10⁵Pa.

- 20 On effectue habituellement la réaction à une température comprise entre 500°C et 1200°C, de préférence entre 700°C et 850°C. La durée de la réaction correspond au temps nécessaire pour l'obtention du fluorosulfure désiré et cette durée est d'autant plus courte que la température est élevée.

- 25 Le produit obtenu à l'issue de la réaction présente habituellement une taille moyenne d'au plus 5µm. Cependant, si cela n'est pas le cas ou si on souhaite obtenir une granulométrie plus fine, le produit peut être désaggloméré. Une désagglomération dans des conditions douces est suffisante pour obtenir une taille moyenne qui peut être inférieure à la taille de départ.

- 30 Le produit selon le second mode de réalisation de l'invention va maintenant être décrit. Ce produit est un fluorosulfure mixte de terres rares de formule (Ln,Ln')SF dans laquelle Ln et Ln' désignent deux terres rares différentes. Ces terres rares peuvent être plus particulièrement une combinaison du cérium, du gadolinium, du samarium et du praséodyme. Les deux terres rares peuvent être dans des proportions respectives quelconques. Selon un mode de réalisation particulier, le fluorosulfure répond à la formule (Ln_{0,66},Ln'_{0,33})SF.

- 35 La structure de ce produit varie en fonction de Ln et Ln' notamment. Elle est soit quadratique P4/nmm, soit hexagonale P6₃22.

Le produit est caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une solution solide, c'est à dire une solution solide des deux terres rares dans une maille cristalline LnSF. Cette caractéristique peut être mise en évidence par l'analyse RX. On remarque

aussi que le volume de la maille unité V du fluorosulfure correspond pratiquement à la moyenne des volumes de la maille unité de chacun des fluorosulfures LnSF et Ln'SF dans le cas où les deux fluorosulfures sont de même structure cristalline quadratique ou hexagonale.

5 Le fluorosulfure de ce second mode peut être préparé par deux voies différentes.

Selon une première méthode, on fait réagir un sulfure d'une terre rare Ln_2S_3 avec un fluorure de l'autre terre rare Ln'F_3 . La réaction se fait habituellement à une température comprise entre 800°C et 1200°C , de préférence entre 900°C et 1000°C . On procède de préférence sous vide. La durée de la réaction correspond au temps
10 nécessaire pour l'obtention du fluorosulfure désiré. Cette méthode conduit au fluorosulfure de formule $(\text{Ln}_{0,66}, \text{Ln}'_{0,33})\text{SF}$.

Une seconde méthode possible pour la préparation d'un fluorosulfure selon le second mode de réalisation consiste à faire réagir un oxyfluorure mixte de terres rares de formule $(\text{Ln}, \text{Ln}')\text{OF}$ avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de
15 carbone. Les conditions dans lesquelles on effectue cette réaction sont les mêmes que celles décrites plus haut pour la préparation du fluorosulfure selon le premier mode de réalisation.

L'invention concerne aussi un fluorosulfure selon un troisième mode de réalisation. Dans ce cas, et selon une première variante, il s'agit d'un fluorosulfure d'une
20 terre rare choisie dans le groupe comprenant l'yttrium et les terres rares comprises entre le lanthane et l'erbium inclus. Le produit est caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément alcalin et en ce qu'il présente une structure de type LnSF , quadratique, groupe d'espace P4/nmm . Selon une seconde variante, il s'agit d'un fluorosulfure d'une terre rare choisie dans le groupe des terres rares comprises entre l'holmium et le
25 lutécium inclus en incluant aussi l'yttrium. Dans ce cas, la structure du produit est de type hexagonal groupe d'espace P6_322 .

L'élément alcalin peut être choisi notamment parmi le lithium, le sodium ou le potassium. Bien entendu, le fluorosulfure de l'invention peut comprendre plusieurs éléments alcalins et tout ce qui est donc décrit en référence à un alcalin s'applique aussi
30 au cas où plusieurs alcalins sont présents.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, cet élément alcalin est inclus au moins en partie dans le réseau cristallin du fluorosulfure. Selon une variante de ce mode de réalisation, l'élément alcalin est inclus essentiellement ou totalement dans le réseau cristallin.

35 Le procédé de préparation du fluorosulfure selon ce troisième mode consiste à faire réagir un sulfure de terre rare de formule Ln_2S_3 comprenant au moins un alcalin avec un fluorure de la même terre rare. Le sulfure de terre rare de départ peut être un sulfure du type de ceux décrits dans les demandes de brevets EP-A-545746, EP-A-

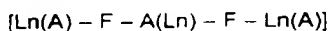
680930 et WO 99/07639 dont l'enseignement est incorporé ici. On peut utiliser plus particulièrement les sulfures décrits dans EP-A-680930 et qui sont obtenus par un procédé mettant en œuvre un carbonate ou un hydroxycarbonate de terre rare avec du sulfure d'hydrogène ou du sulfure de carbone ou un mélange des deux. WO 99/07639 décrit un sesquisulfure de samarium de pureté élevée qui peut constituer aussi un produit de départ intéressant.

On notera ici que dans le cas de ce troisième mode de réalisation, de même que pour le second mode qui a été décrit précédemment, l'obtention d'une structure hexagonale ou quadratique dépend du type de refroidissement que l'on fait subir au produit après la réaction. Ainsi, si le refroidissement est lent, on obtient la structure hexagonale (P6₃22), alors que si le refroidissement est rapide (trempe), on obtient la structure quadratique (P4/nmm).

La réaction du sulfure de terre rare avec le fluorure se fait habituellement à une température comprise entre 800°C et 1200°C, de préférence entre 900°C et 1000°C. On procède de préférence sous vide. La durée de la réaction correspond au temps nécessaire pour l'obtention du fluorosulfure désiré.

L'invention comprend aussi un quatrième mode de réalisation. Dans ce cas, le fluorosulfure de terre rare répond à la formule $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ dans laquelle Ln désigne au moins une terre rare et A au moins un alcalino-terreux. L'alcalino-terreux peut être plus particulièrement le calcium ou le strontium. La terre rare peut être notamment le cérium ou le samarium.

Ce fluorosulfure présente une structure quadratique I4/mmm en feuillets. Ces feuillets $[\text{Ln}_2\text{AF}_4]^{4+}$ sont constitués par différentes couches d'atomes de terre rare et d'alcalino-terreux, séparées les unes des autres par des couches d'atomes de fluor suivant la séquence :



le cation entre parenthèse indiquant le désordre cationique au sein des différentes couches et les feuillets sont séparés entre eux par des doubles couches d'atomes de soufre $[\text{S}_2]^{4-}$.

La préparation du fluorosulfure selon ce quatrième mode de réalisation peut se faire selon deux méthodes. Dans un premier cas, on fait réagir un sulfure de terre rare avec un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux. Dans un second cas, on fait réagir la terre rare sous forme métal avec du soufre, un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux. Dans les deux cas la température de réaction est comprise généralement entre 1000°C et 1300°C, plus particulièrement entre 1150°C et 1200°C. On procède de préférence sous vide.

Enfin, l'invention concerne aussi un oxyfluorosulfure de terre de formule $\text{Ln}_3\text{S}_2\text{F}_3\text{O}$ dans laquelle Ln représente au moins une terre rare trivalente. On peut citer plus

particulièrement le cérium comme terre rare trivalente. Ces produits présentent une structure lamellaire qui dérive du réseau de la phase $\text{Ln}_2\text{AF}_4\text{S}_2$ décrite ci-dessus.

- 5 Les oxyfluorures de l'invention peuvent être préparés par réaction de l'oxyde de terre rare, du sulfure de la même terre rare Ln_2S_3 et du fluorure de terre rare. La réaction se fait habituellement à une température comprise entre 800°C et 1200°C. On procède de préférence sous vide. La durée de la réaction correspond au temps nécessaire pour l'obtention du produit désiré.

- 10 Un oxyfluorosulfure de composition plus particulière $\text{Ln}_{2,33}\text{Ln}'_{0,66}\text{S}_2\text{F}_3\text{O}$, où Ln et Ln' désignent deux terres rares différentes, peut être obtenu par réaction du fluorure $\text{LnF}_3(1)$ de terre rare, de sulfure $\text{Ln}_2\text{S}_3(2/3)$ de la même terre rare et d'un oxyde $\text{Ln}'_2\text{O}_3(1/3)$ de l'autre terre rare pris dans les proportions stœchiométriques mentionnées entre parenthèses.

Les fluorosulfures et les oxyfluorosulfures de l'invention peuvent être utilisés comme pigment colorant

- 15 Ainsi, et plus précisément encore, ils peuvent être utilisés dans la coloration de matières plastiques qui peuvent être du type thermoplastiques ou thermodurcissables.

- 20 Comme résines thermoplastiques susceptibles d'être colorées selon l'invention, on peut citer, à titre purement illustratif, le chlorure de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le polystyrène, les copolymères styrène-butadiène, styrène-acrylonitrile, acrylonitrile-butadiène-styrène (A.B.S.), les polymères acryliques notamment le polyméthacrylate de méthyle, les polyoléfines telles que le polyéthylène, le polypropylène, le polybutène, le polyméthylpentène, les dérivés cellulosiques tels que par exemple l'acétate de cellulose, l'acéto-butyrat de cellulose, l'éthylcellulose, les polyamides dont le polyamide 6-6.

- 25 Concernant les résines thermodurcissables pour lesquelles les fluorosulfures ou les oxyfluorosulfures selon l'invention conviennent également, on peut citer, par exemple, les phénoplastes, les aminoplastes notamment les copolymères urée-formol, mélamine-formol, les résines époxy et les polyesters thermodurcissables.

- 30 On peut également mettre en oeuvre les fluorosulfures ou les oxyfluorosulfures de l'invention dans des polymères spéciaux tels que des polymères fluorés en particulier le polytétrafluoréthylène (P.T.F.E.), les polycarbonates, les élastomères silicones, les polyimides.

- 35 Dans cette application spécifique pour la coloration des plastiques, on peut mettre en œuvre les fluorosulfures ou oxyfluorosulfures de l'invention directement sous forme de poudres. On peut également, de préférence, les mettre en œuvre sous une forme pré-dispersée, par exemple en prémélange avec une partie de la résine, sous forme d'un concentré pâte ou d'un liquide ce qui permet de les introduire à n'importe quel stade de la fabrication de la résine.

Ainsi, les fluorosulfures ou oxyfluorosulfures selon l'invention peuvent être incorporés dans des matières plastiques telles que celles mentionnées ci-avant dans une proportion pondérale allant généralement soit de 0,01 à 5% (ramenée au produit final) soit de 40 à 70% dans le cas d'un concentré.

- 5 Les fluorosulfures ou les oxyfluorosulfures de l'invention peuvent être également utilisés dans le domaine des peintures et lasures et plus particulièrement dans les résines suivantes : résines alkydes dont la plus courante est dénommée glycérophthalique; les résines modifiées à l'huile longue ou courte; les résines acryliques dérivées des esters de l'acide acrylique (méthyllique ou éthylique) et méthacrylique
- 10 éventuellement copolymérisés avec l'acrylate d'éthyle, d'éthyl-2 hexyle ou de butyle; les résines vinyliques comme par exemple l'acétate de polyvinyle, le chlorure de polyvinyle, le butyralpolyvinylique, le formaipolyvinylique, et les copolymères chlorure de vinyle et acétate de vinyle ou chlorure de vinylidène; les résines aminoplastes ou phénoliques le plus souvent modifiées; les résines polyesters; les résines polyuréthannes; les résines
- 15 époxy; les résines silicones.

Généralement, les fluorosulfures ou oxyfluorosulfures sont mis en œuvre à raison de 5 à 30% en poids de la peinture, et de 0,1 à 5% en poids du lasure.

- Enfin, les fluorosulfures ou les oxyfluorosulfures selon l'invention sont également susceptibles de convenir pour des applications dans l'industrie du caoutchouc, notamment dans les revêtements pour sols, dans l'industrie du papier et des encres d'imprimerie, dans le domaine de la cosmétique, ainsi que nombreuses autres utilisations comme par exemple, et non limitativement, les teintures, le finissage des cuirs et les revêtements stratifiés pour cuisines et autres plans de travail, les
- 20 céramiques, les glaçures.

- 25 L'invention concerne aussi les compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent un fluorosulfure ou un oxyfluorosulfure du type décrit ci-dessus.

- Enfin, les oxyfluorosulfures de l'invention peuvent être utilisés aussi comme
- 30 supports isolants pour dispositifs de micro-électronique ainsi que comme agents lubrifiants.

Des exemples vont maintenant être donnés.

On donne ci-dessous la procédure suivi pour mesurer la granulométrie des produits. On utilise un appareil Laser COULTER LS 230 dans la configuration suivante :

- 35 Module standard
Vitesse agitation : 64
Modèle optique Ce_2S_3
750 nm 2,724 0

8

450 nm	3,011	0,099
600 nm	2,879	0,013
900 nm	2,7	0

La procédure est la suivante :

- 5 - Préparer une solution d'hexamétaphosphate de sodium à 1g/l.
 - Dans 50 ml de la solution précédente, ajouter 60 mg de poudre.
 - Mettre la suspension sous ultrasons (sonde 12 mm immergée de 3 cm) pendant 3 minutes (puissance = graduation 7 du potentiomètre).
 - Verser la totalité de la suspension désagglomérée dans la cuve de mesure.
 10 - Laisser homogénéiser pendant 1 minute.
 - Lancer l'analyse.

Pour les propriétés colorimétriques, les spectres de réflexion diffuse ont été enregistrés sur un spectrophotomètre 900 de la société Perkin-Elmer équipé d'un accessoire biconique. Les valeurs L, a et b ont été calculées à partir des spectres de réflexion diffuse selon les relations mathématiques connues. R400 et R700 désignent les absorptions à 400 et 700nm.

La nature de l'illuminant est le D65 et les conditions d'observations correspondent à une vision sous un angle d'ouverture de 10°. Dans les mesures données, la composante spéculaire est exclue.

20

Exemple 1

Cet exemple concerne la préparation d'un fluorosulfure selon le premier mode de réalisation de l'invention.

On utilise un oxyfluorure de gadolinium GdOF qui a été obtenu par chamottage à partir d'un mélange d'oxyde de gadolinium (Gd_2O_3) et d'un fluorure de gadolinium GdF_3 . Ce mélange est chauffé sous argon sans balayage jusqu'à 800°C (1°C/mn) et maintenu 48 heures à cette température. Le produit ainsi obtenu subit ensuite un broyage humide dans un broyeur à billes de zircone de 5mm et il présente à l'issue de ce broyage une granulométrie de 2µm. On chauffe ensuite ce produit jusqu'à 800°C avec une vitesse de montée en température de 5°C/mn sous un balayage d'un mélange gazeux de 2l/h. Ce mélange est constitué de 74,5% d'argon, de 12,75% de sulfure de carbone et de 12,75% de sulfure d'hydrogène. Le produit est laissé à 800°C pendant 1 heure puis ramené à température ambiante sous atmosphère d'azote.

35

Le produit obtenu présente une taille moyenne de 2µm.

Exemples 2 à 6

Ces exemples concernent la préparation de fluorosulfures mixtes selon le second mode de réalisation de l'invention.

On mélange dans les quantités stœchiométrique un sulfure de lanthane Ln_2S_3 et un fluorure LnF_3 dans un creuset en carbone vitreux fermé par un capuchon en graphite. Le creuset est introduit dans le tube de quartz qui est ensuite scellé sous vide. On porte ensuite le creuset à une température qui est comprise entre 900°C et 1000°C

5 pendant 24 heures.

On donne ci-dessous dans le tableau 1 les formules, les paramètres de maille et les groupes d'espace des produits obtenus et dans le tableau 1 bis les volumes et les volumes pondérés des mailles unités qui confirment la formation d'une solution solide.

10

Tableau 1

Exemple	Formule	Paramètres de maille (Å)	Groupe d'espace
2	$\text{Ce}_{0.66}\text{Pr}_{0.33}\text{SF}$	$a=3.9796(2)$; $c=6.9363(5)$	P4/nmm
3	$\text{Gd}_{0.66}\text{Sm}_{0.33}\text{SF}$	$a=3.4849(1)$; $c=6.864(2)$	P4/nmm
4	$\text{Ce}_{0.66}\text{Sm}_{0.33}\text{SF}$	$a=3.9473(3)$; $c=6.9169(6)$	P4/nmm
5	$\text{Ce}_{0.66}\text{Gd}_{0.33}\text{SF}$	$a=3.938(1)$; $c=6.914(1)$	P4/nmm
6	$\text{Sm}_{0.66}\text{Gd}_{0.33}\text{SF}$	$a=3.859(1)$; $c=6.870(1)$	P4/nmm

Tableau 1 bis

Exemple	Formule	Volume (Å ³)	Volume pondéré calculé à partir de LnSF (Å ³)
2	$\text{Ce}_{0.66}\text{Pr}_{0.33}\text{SF}$	109.85	109.88
3	$\text{Gd}_{0.66}\text{Sm}_{0.33}\text{SF}$	101.69	101.37
4	$\text{Ce}_{0.66}\text{Sm}_{0.33}\text{SF}$	107.77	108.10
5	$\text{Ce}_{0.66}\text{Gd}_{0.33}\text{SF}$	107.22	107.22
6	$\text{Sm}_{0.66}\text{Gd}_{0.33}\text{SF}$	102.31	102.23

15

On donne dans le tableau 1 ter ci-dessous, les propriétés colorimétriques des produits

Tableau 1 ter

Exemple	Formule	L	a	b	Couleur	R400 (%)	R700(%)
2	$\text{Ce}_{0.66}\text{Pr}_{0.33}\text{SF}$	41,9	30,9	23,4	Rouge	5,2	43,3
4	$\text{Ce}_{0.66}\text{Sm}_{0.33}\text{SF}$	38,8	44,0	28,3	Rouge	2,9	55,9
5	$\text{Ce}_{0.66}\text{Gd}_{0.33}\text{SF}$	37,0	41,2	28,0	Rouge	3,1	50,0
6	$\text{Sm}_{0.66}\text{Gd}_{0.33}\text{SF}$	78,0	-8,3	73,8	Jaune	3,2	63,2

Exemples 7 à 13

- 5 Ces exemples concernent la préparation de fluorosulfures mixtes selon le quatrième mode de réalisation de l'invention. Ces produits ont été obtenus par réaction des quantités stoechiométriques d'un sulfure de terre rare avec un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux dans un tube en quartz scellé sous vide à 1200°C pendant 24 heures.

- 10 On donne dans le tableau 2 ci-dessous les formules, les paramètres de maille et les groupes d'espace des produits obtenus.

Tableau 2

Exemple	Formule	Paramètres de maille (Å)	Groupe d'espace
7	$\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$	$a=4,0782(2); c=19,637(1)$	I4/mmm
8	$\text{Nd}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$	$a=4,025(5); c=19,440(5)$	I4/mmm
9	$\text{Sm}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$	$a=4,005(1); c=19,393(1)$	I4/mmm
10	$\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$	$a=3,967(1); c=19,399(4)$	I4/mmm
11	$\text{Nd}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$	$a=3,942(2); c=19,321(5)$	I4/mmm
12	$\text{Sm}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$	$a=3,91594(5); c=19,2530(5)$	I4/mmm
13	$\text{Pr}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$	$a=3,955(2); c=19,360(5)$	I4/mmm

15

On donne dans le tableau 2 bis ci-dessous, les propriétés colonométriques des produits.

Tableau 2 bis

20

Exemple	Formule	L	a	b	R400 (%)	R700(%)
7	$\text{Ce}_2\text{SrF}_4\text{S}_2$	49,9	25,9	35,5	4,0	32,4
10	$\text{Ce}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$	25,5	8,9	19,5		
13	$\text{Pr}_2\text{CaF}_4\text{S}_2$	49,9	-5,8	23,0	4,3	22,3

Exemple 14

Cet exemple a pour but d'illustrer la résistance chimique à différents acides de certains produits de l'invention et de l'art antérieur.

- 5 On utilise des solutions d'acide chlorhydrique (1,2M), d'acide nitrique (1,1M) et d'acide sulfurique (1,8M). A titre de comparaison, on utilise deux sulfures de terre rare de type Th_3P_4 de formule $\text{Ce}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{S}_4$ et Ce_2SrS_4 . Le produit selon l'invention est celui de l'exemple 4. Les résultats sont donnés dans le tableau 3 ci-dessous.

10

Tableau 3

Acide	Produit	Comportement
acide chlorhydrique (1,2M)	$\text{Ce}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{S}_4$ et Ce_2SrS_4	Réaction et perte de couleur instantanées
	$\text{Ce}_{0,66}\text{Sm}_{0,33}\text{SF}$	Dégradation après 1 heure (perte de couleur)
acide nitrique (1,1M)	$\text{Ce}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{S}_4$ et Ce_2SrS_4	Réaction et perte de couleur instantanées
	$\text{Ce}_{0,66}\text{Sm}_{0,33}\text{SF}$	Dégradation après 40mn (perte de couleur)
acide sulfurique (1,8M)	$\text{Ce}_{2,5}\text{Li}_{0,5}\text{S}_4$ et Ce_2SrS_4	Réaction et perte de couleur instantanées
	$\text{Ce}_{0,66}\text{Sm}_{0,33}\text{SF}$	Dégradation après 30mn (perte de couleur)

Exemple 15

- 15 Cet exemple concerne la préparation d'un produit selon le troisième mode de réalisation de l'invention.

On part d'un sulfure $\gamma\text{-Sm}_2\text{S}_3$ dopé au sodium du type de celui décrit dans l'exemple 2 de la demande de brevet WO 99/07639 mais pour lequel le rapport Na/Sm est de 0,2.

- 20 On fait réagir ce sulfure avec un fluorure de samarium dans un tube à quartz scellé sous vide à 1000°C pendant 24 heures. On obtient un produit de formule SmSF dopé au sodium présentant les caractéristiques colorimétriques suivantes :

$$L = 75; a = -2; b = 58.$$

Exemples 16 à 20

On procède comme dans l'exemple 1 mais à partir d'oxydes et de fluorures de différentes terres rares. Les produits obtenus présentent une taille moyenne de 2µm.

- 5 On donne dans le tableau 4 ci-dessous les propriétés colorimétriques des produits obtenus.

Tableau 4

Exemple	Formule	L	a	b	Couleur	R400 (%)	R700(%)
16	LaSF	32,7	-2,6	14,4	Jaune pâle	5,2	28,4
17	CeSF	39,8	43,4	33,4	Rouge	3,2	50,3
18	PrSF	55,2	-8,2	39,9	Jaune	3,5	29,3
19	NdSF	51,1	-8,5	32,5	Jaune	2,8	25,3
20	SmSF	79,2	-4,1	73,7	Jaune vif	5,1	68,4

10

Exemple 21

Cet exemple concerne la préparation d'un oxyfluorosulfure de formule $Ce_3S_2F_3O$.

- 15 On mélange les quantités stœchiométriques nécessaires du fluorure CeF_3 , du sulfure Ce_2S_3 et de l'oxyde CeO_2 . On fait réagir ce mélange dans un tube à quartz scellé sous vide à 1200°C pendant 48 heures. On obtient un produit présentant les caractéristiques colorimétriques suivantes :

L = 35; a = 40,2; b = 31,3.

REVENDICATIONS

- 1- Fluorosulfure de terre rare de formule LnSF dans laquelle Ln désigne une terre rare, caractérisé en ce qu'il présente une taille moyenne de particule d'au plus $5\mu\text{m}$.
5
- 2- Procédé de préparation d'un fluorosulfure selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on fait réagir un oxyfluorure de terre rare de formule LnOF avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.
10
- 3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction à une température comprise entre 500°C et 1200°C , de préférence entre 900°C et 1000°C .
- 4- Fluorosulfure mixte de terres rares de formule $(\text{Ln}, \text{Ln}')\text{SF}$ dans laquelle Ln et Ln' désignent deux terres rares, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une solution solide.
15
- 5- Fluorosulfure selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $(\text{Ln}_{0,66}, \text{Ln}'_{0,33})\text{SF}$.
20
- 6- Fluorosulfure selon l'une des revendications 4 ou 5, caractérisé en ce que Ln et Ln' sont choisies parmi le cérium, le samarium, le praséodyme et le gadolinium.
- 7- Procédé de préparation d'un fluorosulfure selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on fait réagir un sulfure d'une terre rare Ln_2S_3 avec un fluorure de l'autre terre rare $\text{Ln}'\text{F}_3$.
25
- 8- Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on effectue la réaction à une température comprise entre 800°C et 1200°C , de préférence entre 900°C et 1000°C .
30
- 9- Procédé de préparation d'un fluorosulfure selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce qu'on fait réagir un oxyfluorure mixte de terres rares de formule $(\text{LnLn}')\text{OF}$ avec un mélange de sulfure d'hydrogène et de sulfure de carbone.
- 10- Fluorosulfure de terre rare, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément alcalin et en ce qu'il présente une structure de type LnSF , quadratique, groupe d'espace P4/nmm, Ln désignant une terre rare choisie dans le groupe comprenant l'yttrium et les terres rares comprises entre le lanthane et l'erbium inclus.
35

- 11- Fluorosulfure de terre rare, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un élément alcalin et en ce qu'il présente une structure hexagonale groupe d'espace $P6_322$, la terre rare appartenant au groupe des terres rares comprises entre l'holmium et le lutécium inclus en incluant aussi l'yttrium.
- 12- Procédé de préparation d'un fluorosulfure selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce qu'on fait réagir un sulfure de terre rare de formule Ln_2S_3 comprenant au moins un alcalin avec un fluorure de la même terre rare.
- 13- Fluorosulfure de terre rare de formule $Ln_2AF_4S_2$ dans laquelle Ln désigne au moins une terre rare et A au moins un alcalino-terreux.
- 14- Fluorosulfure selon la revendication 13, caractérisé en ce que l'alcalino-terreux est le calcium ou le strontium.
- 15- Fluorosulfure selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que la terre rare est le cérium ou le samarium.
- 16- Procédé de préparation d'un fluorosulfure de terre rare selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'on fait réagir un sulfure de terre rare avec un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux.
- 17- Procédé de préparation d'un fluorosulfure de terre rare selon l'une des revendications 13 à 15, caractérisé en ce qu'on fait réagir la terre rare sous forme métal avec du soufre, un fluorure de la même terre rare et un fluorure de l'élément alcalino-terreux.
- 18- Oxyfluorosulfure de terre rare, caractérisé en ce qu'il répond à la formule $Ln_3S_2F_3O$ dans laquelle Ln représente au moins une terre rare trivalente.
- 19- Procédé de préparation d'un oxyfluorosulfure selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'on fait réagir un oxyde de la terre rare, un sulfure de la même terre rare Ln_2S_3 et un fluorure de ce terre rare.
- 20- Utilisation d'un fluorosulfure ou d'un oxyfluorosulfure selon l'une des revendications 1, 4 à 6, 10 à 11, 13 à 15 et 18 comme pigment colorant.

21- Utilisation d'un fluorosulfure ou d'un oxyfluorosulfure selon l'une des revendications 1, 4 à 6, 10 à 11, 13 à 15 et 18 comme pigment colorant dans des matières plastiques, des peintures, des lasures, des caoutchoucs, des céramiques, des glaçures, des papiers, des encres, des produits cosmétiques, des teintures, dans le finissage des cuirs et dans les revêtements stratifiés.

22- Compositions de matière colorées notamment du type plastiques, peintures, lasures, caoutchoucs, céramiques, glaçures, papiers, encres, produits cosmétiques, teintures et revêtements stratifiés, caractérisées en ce qu'elles comprennent un fluorosulfure ou un oxyfluorosulfure selon l'une des revendications 1, 4 à 6, 10 à 11, 13 à 15 et 18.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No
PCT/FR 00/01508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01F17/00 C08K3/30 C09D7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01F C08K C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	"Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie" 1981, SPRINGER-VERLAG, BERLIN (DE) XP002130862 page 1 -page 14	1,4-6
Y		20-22
A		10,11
X	EP 0 628 608 A (RHONE POULENC CHIMIE) 14 December 1994 (1994-12-14) page 3, line 20 - line 31; claims 18-26; example 1	1,4-6, 10,11
Y	claims 41,42	20-22
X	WO 97 11031 A (RHONE POULENC CHIMIE ;AUBERT MARYLINE (FR); MACAUDIERE PIERRE (FR)) 27 March 1997 (1997-03-27) page 5, line 35 - line 37; claims	10,11,13
Y		20,22
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 September 2000

Date of mailing of the international search report

06/10/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zalm, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 00/01508

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 680 930 A (RHONE-POULENC CHIMIE) 8 November 1995 (1995-11-08) claims 9-14	2, 3, 9
A	J-P BESSE ET AL.: "Système CeF3-MS et CeF3-MSe (M=Ca, Sr, Ba)" BULL. SOC. CHEM. FRANCE, 1968, pages 27132713-2717, XP000884091 the whole document	13-17
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 80, no. 12, 25 March 1974 (1974-03-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 64316, VERKHOVETS, M. N. ET AL.: "Phase diagrams in lanthanum sulfide-lanthanum oxide, lanthanum sulfide-lanthanum fluoride, and lanthanum oxide-lanthanum fluoride system" XP002130863 abstract & IZV. SIB. OTD. AKAD. NAUK SSSR, SER. KHIM. NAUK (1973), (6), 125-6,	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 75, no. 20, 15 November 1971 (1971-11-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 123518, BATSANOV, S. S. ET AL.: "Synthesis, x-ray diffraction, and spectrographic studies of rare-earth metal sulfofluorides" XP002130864 abstract & IZV. AKAD. NAUK SSSR, SER. KHIM. (1971), (6), 1190-5,	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter Application No

PCT/FR 00/01508

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0628608 A	14-12-1994	FR 2706476 A	23-12-1994
		AT 138407 T	15-06-1996
		AU 672688 B	10-10-1996
		AU 6336794 A	15-12-1994
		CA 2125447 A	10-12-1994
		DE 69400196 D	27-06-1996
		DE 69400196 T	05-12-1996
		DK 628608 T	29-07-1996
		ES 2087799 T	16-07-1996
		GR 3020331 T	30-09-1996
		JP 2754164 B	20-05-1998
		JP 7011162 A	13-01-1995
		KR 163218 B	15-12-1998
		US 5501733 A	26-03-1996
		ZA 9403293 A	12-01-1995
WO 9711031 A	27-03-1997	FR 2738809 A	21-03-1997
		AT 182560 T	15-08-1999
		AU 714049 B	16-12-1999
		AU 6992696 A	09-04-1997
		BR 9610476 A	16-03-1999
		CA 2230716 A	27-03-1997
		CN 1201441 A	09-12-1998
		DE 69603495 D	02-09-1999
		DE 69603495 T	30-03-2000
		EP 0851840 A	08-07-1998
		ES 2137724 T	16-12-1999
		JP 11500402 T	12-01-1999
		NO 981193 A	15-05-1998
EP 0680930 A	08-11-1995	FR 2719576 A	10-11-1995
		AT 172696 T	15-11-1998
		AU 683539 B	13-11-1997
		AU 1773395 A	16-11-1995
		CA 2148761 A	07-11-1995
		DE 69505589 D	03-12-1998
		DE 69505589 T	02-06-1999
		ES 2123924 T	16-01-1999
		JP 2754179 B	20-05-1998
		JP 7304996 A	21-11-1995
		KR 201242 B	15-06-1999
		US 5968247 A	19-10-1999
		US 5755868 A	26-05-1998
		ZA 9503196 A	03-01-1996



RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 00/01508

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01F17/00 C08K3/30 C09D7/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C01F C08K C09D

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, INSPEC, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	"Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie" 1981, SPRINGER-VERLAG, BERLIN (DE) XP002130862 page 1 -page 14	1,4-6
Y		20-22
A		10,11
X	EP 0 628 608 A (RHONE POULENC CHIMIE) 14 décembre 1994 (1994-12-14) page 3, ligne 20 - ligne 31; revendications 18-26; exemple 1	1,4-6, 10,11
Y	revendications 41,42	20-22
	--- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

27 septembre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Zalm, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Form : Internationale No

PCT/FR 00/01508

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 97 11031 A (RHONE POULENC CHIMIE ; AUBERT MARYLINE (FR); MACAUDIERE PIERRE (FR)) 27 mars 1997 (1997-03-27) page 5, ligne 35 - ligne 37; revendications	10,11,13
Y	---	20,22
A	EP 0 680 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 novembre 1995 (1995-11-08) revendications 9-14	2,3,9
A	--- J-P BESSE ET AL.: "Système CeF3-MS et CeF3-MSe (M=Ca,Sr,Ba)" BULL SOC CHEM FRANCE, 1968, pages 27132713-2717, XP000884091 le document en entier	13-17
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 80, no. 12, 25 mars 1974 (1974-03-25) Columbus, Ohio, US; abstract no. 64316, VERKHOVETS, M. N. ET AL: "Phase diagrams in lanthanum sulfide-lanthanum oxide, lanthanum sulfide-lanthanum fluoride, and lanthanum oxide-lanthanum fluoride system" XP002130863 abrégé & IZV. SIB. OTD. AKAD. NAUK SSSR, SER. KHIM. NAUK (1973), (6), 125-6,	
A	--- CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 75, no. 20, 15 novembre 1971 (1971-11-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 123518, BATSANOV, S. S. ET AL: "Synthesis, x-ray diffraction, and spectrographic studies of rare-earth metal sulfofluorides" XP002130864 abrégé & IZV. AKAD. NAUK SSSR, SER. KHIM. (1971), (6), 1190-5, -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : nombre(s) de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 00/01508

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0628608 A	14-12-1994	FR 2706476 A	23-12-1994
		AT 138407 T	15-06-1996
		AU 672688 B	10-10-1996
		AU 6336794 A	15-12-1994
		CA 2125447 A	10-12-1994
		DE 69400196 D	27-06-1996
		DE 69400196 T	05-12-1996
		DK 628608 T	29-07-1996
		ES 2087799 T	16-07-1996
		GR 3020331 T	30-09-1996
		JP 2754164 B	20-05-1998
		JP 7011162 A	13-01-1995
		KR 163218 B	15-12-1998
		US 5501733 A	26-03-1996
		ZA 9403293 A	12-01-1995
WO 9711031 A	27-03-1997	FR 2738809 A	21-03-1997
		AT 182560 T	15-08-1999
		AU 714049 B	16-12-1999
		AU 6992696 A	09-04-1997
		BR 9610476 A	16-03-1999
		CA 2230716 A	27-03-1997
		CN 1201441 A	09-12-1998
		DE 69603495 D	02-09-1999
		DE 69603495 T	30-03-2000
		EP 0851840 A	08-07-1998
		ES 2137724 T	16-12-1999
		JP 11500402 T	12-01-1999
		NO 981193 A	15-05-1998
EP 0680930 A	08-11-1995	FR 2719576 A	10-11-1995
		AT 172696 T	15-11-1998
		AU 683539 B	13-11-1997
		AU 1773395 A	16-11-1995
		CA 2148761 A	07-11-1995
		DE 69505589 D	03-12-1998
		DE 69505589 T	02-06-1999
		ES 2123924 T	16-01-1999
		JP 2754179 B	20-05-1998
		JP 7304996 A	21-11-1995
		KR 201242 B	15-06-1999
		US 5968247 A	19-10-1999
		US 5755868 A	26-05-1998
		ZA 9503196 A	03-01-1996

